

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-12310

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 13/04

識別記号

庁内整理番号

M-8314-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半透性複合膜の製造方法

⑯ 特 願 昭61-156165

⑰ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑱ 発 明 者 植 村 忠 廣 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 井 上 哲 男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 栗 原 優 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半透性複合膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

多孔性支持膜と界面反応によって得られる架橋芳香族ポリアミドからなる超薄膜を有する半透性複合膜を製造する際に、アシル化触媒を用いて界面反応を行なうことを特徴とする半透性複合膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、海水やカン水の脱塩、有価物の回収、廃水の再利用、超純水の製造等に用いることのできる、逆浸透用の半透性複合膜の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、工業的に利用されている半透膜には、酢酸セルローズから作った非対称膜として、例えば米国特許第3,133,132号明細書及び同第3,133,137号明細書等に記載されたロブ

型の膜がある。

しかし、この膜は、耐加水分解性、耐微生物性、耐薬品性などに問題があり、特に透過性を向上しようとする耐圧性、耐久性を兼ね備えた膜が製造できず、一部使用されているが広範囲の用途に実用化されるに至っていない。これらの酢酸セルローズ非対称膜の欠点をなくした新しい素材に対する研究は米国、日本を中心に盛んに行なわれているが、芳香族ポリアミド、ポリアミドヒドラジド(米国特許第3,567,632号公報)、ポリアミド酸(特公昭55-37282号公報)、架橋ポリアミド酸(特公昭56-3769号公報)、ポリイミダゾピロロン、ポリスルホンアミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズイミダゾロン、ポリアリーレンオキシドなど、その一部の欠点を改良する素材は得られているもの、選択分離性あるいは透過性等の面では酢酸セルローズ膜より劣っている。

一方、ロブ型とは型を異にする半透膜として多孔性支持体膜上に実質的に膜性能を発揮する超薄

膜を被覆した複合膜が開発されている。複合膜においては、超薄膜と多孔性支持体膜を各々の用途に最適な素材を選ぶことが可能となり、製膜技術の自由度が増す。また常時湿潤状態で保存しなければならないロブ型とは異なり、乾燥状態での保存が可能であるなどの利点がある。

このような複合膜のうち超薄膜がポリアミドまたはポリ尿素からなる複合膜は膜性能、特に水透過性が高いため半透性複合膜開発の主流になっている。該複合膜の製造方法としては米国特許第3,191,815号明細書、同第3,744,642号明細書、同第4,039,440号明細書、同第4,277,344号明細書および特表昭56-500062号公報に開示されているように多孔性支持体上でアミノ基を有する化合物を含む水溶液と多官能性反応試薬を含む炭化水素系溶液とを接触させ、界面反応によって超薄膜を形成する方法がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らはこのような半透性複合膜の性能向

上について検討を行ない、上記の製造工程で界面反応を行ない、超薄膜を形成する際に、アシル化触媒を用いることにより該複合膜の性能、特に水透過性が向上することを見出し、本発明に到達したのである。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

「多孔性支持膜と界面反応によって得られる架橋芳香族ポリアミドからなる超薄膜を有する半透性複合膜を製造する際に、アシル化触媒を用いて界面反応を行なうことを特徴とする半透性複合膜の製造方法。」

本発明に使用される多孔性支持体膜とはその表面に数十～数千オングストロームの微細孔を有する支持膜であって、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、塩素化塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、セルローズエステル等を素材とする公知のものが含まれる。この中、本発明には多孔性のポリスルホン支持膜が特に有効である。

多孔性ポリスルホンの製膜はポリスルホンをジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒の溶液にして例えばポリエステル繊維からなる織物または不織布上に流延し、次いで実質的に水からなる媒体中で凝固（ゲル化）する、いわゆる湿式製膜等によって行なう。このようにして得られた多孔性ポリスルホンは表面には数十～数百オングストローム程度の大きさで表面から裏面にいくほど大きくなる微細孔を有する。

本発明において、界面反応によって得られる超薄膜は、架橋芳香族ポリアミドを主成分とするものであり、該架橋芳香族ポリアミドは2つ以上の反応性のアミノ基を有する芳香族アミンと、多官能芳香族酸ハロゲン化物の界面反応によって得ることができる。

本発明において2つ以上の反応性のアミノ基を有する芳香族アミン（以下アミノ化合物と略す）とは、芳香環に直結する2個以上のアミノ基を有するアミノ化合物を示し、例えば、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3,5-ジア

ミノ安息香酸、2,5-ジアミノベンゼンスルホン酸、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3',5,5'-テトラアミノベンズアニリド、1,3,5-トリアミノベンゼン等を例示することができる。これらのアミノ化合物は、一般には水溶液の形で界面反応に供せられ、アミノ化合物水溶液におけるアミノ化合物の濃度は0.1～10重量%、好ましくは0.5～5.0重量とする。またアミノ化合物水溶液にはアミノ化合物と多官能性反応試薬との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒等が含まれてもよい。

多孔性支持膜表面へのアミノ化合物水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されればよく、公知の塗布手段例えば、該水溶液を多孔性支持膜表面にコーティングする方式、多孔性支持膜を該水溶液に浸漬する方法等で行なえばよい。

本発明における多官能芳香族酸ハロゲン化物とは、芳香環に直結するアシルハライド基を2つ以上有する化合物（以下多官能性反応試薬）をいい、

例えば、トリメシン酸クロライド、ベンゾフェノントトラカルボン酸クロライド、トリメリット酸クロライド、ピロメリット酸クロライド、イソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライド、ナフタレンジカルボン酸クロライド、ジフェニルジカルボン酸クロライド、ピリジンジカルボン酸クロライド、ベンゼンジスルホン酸クロライドなどが挙げられるが、製膜溶媒に対する溶解性及び半透性複合膜の性能を考慮するとトリメシン酸クロライド、イソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライドが好ましい。

これらの多官能反応試薬は、一般には、水と非混和性の溶媒に溶解して界面反応に供せられ、溶媒としては、アミノ化合物および多官能反応試薬に対して不活性であり、かつ水に対して不溶性または難溶性である必要がある。更に該溶媒は多孔性支持膜に対しても不活性なものが好ましい。該溶媒の代表例としては液状の炭化水素およびハロゲン化炭化水素、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオ

ロエタンがある。多官能反応試薬の濃度は好ましくは0.01~10重量%、さらに好ましくは0.02~2重量%である。

多官能反応試薬のアミノ化合物水溶液相への接触の方法はアミノ化合物水溶液の多孔性支持膜への被覆方法と同様に行なえばよい。

このようなアミノ化合物の水溶液と、多官能反応試薬の溶液は、多孔性支持膜上で両者を接触すると界面反応によってその界面に架橋芳香族ポリアミドの超薄膜が形成する。一般には、アミノ化合物の水溶液を塗布し、過剰な水溶液を除去した後、多官能反応試薬の溶液を接触して界面反応を行なう。この際、アシル化触媒を両溶液の一方または両方に加えておくことと得られる半透性複合膜の性能、特に水透過性が向上する。アシル化触媒としては、ジメチルホルムアミド、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどを代表例として挙げる事ができ、触媒としての強さによって添加量を決定することが好ましい。

アシル化触媒の中でジメチルホルムアミド、ジ

メチルアセトアミド等のアミド系溶媒が、取り扱い性の点から好ましく、その中でもジメチルホルムアミドが触媒能の点で好ましい。アシル化触媒を用いて界面反応を行なうと、水透過性が向上するが、逆に溶質排除率はわずかに低下する傾向がある。この理由は、生成した架橋芳香族ポリアミドは完全にアミド結合のみで芳香環を結合しておらず、一部にアミン末端基( $-NH_2$ )やカルボン酸末端( $-COOH$ )が生じ、これらの末端基がイオン化するためと考えられ、特にアシル化触媒によってカルボン酸末端が増加するため、溶質排除率がわずかに低下し、水透過性が向上するものと考えられる。

アシル化触媒として、ジメチルホルムアミドを用いる場合には、アミノ化合物の水溶液に添加する場合は、0.1~10%、膜性能のバランスを考えると0.2~5%の範囲が好ましく、逆に多官能反応試薬の溶液に添加する場合は、10~1000ppm、膜性能のバランスを考えると、20~500ppmの範囲が好ましい。上記のように、

ジメチルホルムアミドの場合は、多官能反応試薬の溶液に添加する場合の方が量的に経済的である。

#### [実施例]

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。  
実施例1~2、比較例1

タテ30cm、ヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ(タテ系、ヨコ系とも150デニールのマルチフィラメント系、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ160μ)をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン(ユニオン・カーボイド社製のUdel P3500)の15重量%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を200μの厚みで室温(20℃)でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持体(以下FR-PS支持体と略す)を作製する。このようにして得られたFR-PS支持体(厚さ210~215μ)の純水透過係数は、圧力1kg/cm<sup>2</sup>、温度25℃で測定して0.005~0.01g/cm<sup>2</sup>・sec・atmであった。

FR-PS支持体をアミノ化合物としてメタフェニレンジアミン2重量%水溶液に2分間浸漬した。FR-PS支持体表面から余分な該水溶液を取り除いた後、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンに多官能反応試薬としてトリメシン酸クロライド0.1重量%および表1に示すジメチルホルムアミドを溶解した溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した。このようにして得られた複合膜を1500ppmの食塩水を原水とし15kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、表1に示した膜性能が得られた。

#### 実施例3～4、比較例2

実施例1～2、比較例1において、アミノ化合物として、メタフェニレンジアミン1重量%と1,3,5-トリアミノベンゼン1重量%の混合水溶液を用い、多官能反応試薬として、トリメシン酸クロライド0.05重量%、テレフタル酸クロライド0.05重量%の1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリ

フルオロエタン溶液を用いて他は同様にして複合膜を得た。

膜性能を表2に示す。

#### 実施例5

比較例2において、アミノ化合物の水溶液にジメチルホルムアミド0.65重量%を加え、他は同様にして得た複合膜の膜性能は、塩排除率99.64%、水透過性0.62m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・dであった。

#### 実施例6～7

比較例2において、多官能反応試薬に、表3に示すアシル化触媒を加え、他は同様にして得た複合膜の性能を示す。

以上の実施例に示した様に本発明においては従来の複合膜の製造方法に比較して透水速度が1～4割向上した。

表 1

	ジメチルホルムアミド濃度(ppm)	塩排除率(%)	水透過性(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)
実施例1	80	99.35	0.49
実施例2	300	99.31	0.55
比較例1	0	99.43	0.44

表 2

	ジメチルホルムアミド濃度(ppm)	塩排除率(%)	水透過性(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)
実施例3	80	99.72	0.60
実施例4	300	99.60	0.76
例2	0	99.75	0.52

表 3

	アシル化触媒(濃度)	塩排除率(%)	水透過性(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d)
実施例6	ジメチルアセ(300ppm)トアミド	99.71	0.58
実施例7	N-メチルピロ(300ppm)リドン	99.73	0.57

#### [発明の効果]

以上説明したように本発明においては、従来の複合膜の製造方法に比較して透水速度1～4割向上した複合膜を得ることができる。

この理由は、超薄膜を形成する架橋芳香族ポリアミドにカルボン酸末端が導入されることによると思われる。

特許出願人 東レ株式会社